

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-265266

(43)Date of publication of application : 18.09.2002

(51)Int.Cl.

C04B 35/49  
H01B 3/12  
H01P 7/10

(21)Application number : 2001-385030

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 18.12.2001

(72)Inventor : OKUYAMA KOJIRO  
KAGATA HIROSHI  
KATO JUNICHI  
HASE HIROYUKI

(30)Priority

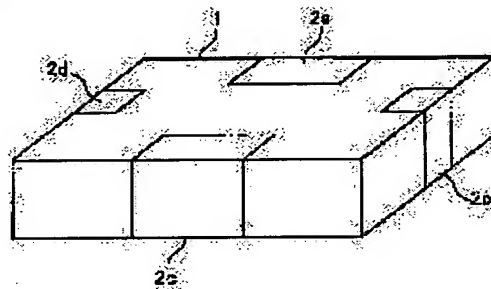
Priority number : 2000387742 Priority date : 20.12.2000 Priority country : JP

## (54) DIELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION AND DIELECTRIC DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a dielectric porcelain composition which has a high  $Q_u$  value,  $\epsilon_r$  (dielectric constant) of about 10 to 30 and a small absolute value of  $t_f$ , and is burnable at  $\leq 950^\circ\text{C}$ .

**SOLUTION:** A dielectric porcelain composition containing a first component and a second component (25 to 80 wt.%) is used. The first component is multiple oxide expressed by the compositional formula of  $x\text{ZrO}_2-y\text{TiO}_2-z\text{L}(1+u)/3\text{M}(2-u)/3\text{O}_2$  (L is at least one kind of element selected from the groups consisting of Mg, Zn, Co and Mn; M is at least one element selected from the groups consisting of Nb and Ta; and, (x), (y), (z) and (u) are numerical values expressed by  $x+y+z=1$ ,  $0.10 \leq x \leq 0.60$ ,  $0.20 \leq y \leq 0.60$ ,  $0.01 \leq z \leq 0.70$ , and  $0 \leq u \leq 1.90$ ). The second component is a glass composition containing the oxide of at least one kind of element selected from the groups consisting of Si, B, Al, Ba, Ca, Sr, Zn, Ti, La and Nd.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of

rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-265266

(P 2002-265266A)

(43) 公開日 平成14年9月18日 (2002. 9. 18)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テラワード (参考)
C 0 4 B 35/49		C 0 4 B 35/49	Z 4G031
H 0 1 B 3/12	3 0 4	H 0 1 B 3/12	3 0 4 5G303
	3 2 5		3 2 5 5J006
	3 3 6		3 3 6
H 0 1 P 7/10		H 0 1 P 7/10	
審査請求 未請求 請求項の数 8	OL		(全 1 1 頁)

(21) 出願番号 特願2001-385030 (P2001-385030)  
(22) 出願日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)  
(31) 優先権主張番号 特願2000-387742 (P2000-387742)  
(32) 優先日 平成12年12月20日 (2000. 12. 20)  
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821  
松下電器産業株式会社  
大阪府門真市大字門真1006番地  
(72) 発明者 奥山 浩二郎  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(72) 発明者 加賀田 博司  
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内  
(74) 代理人 110000040  
特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

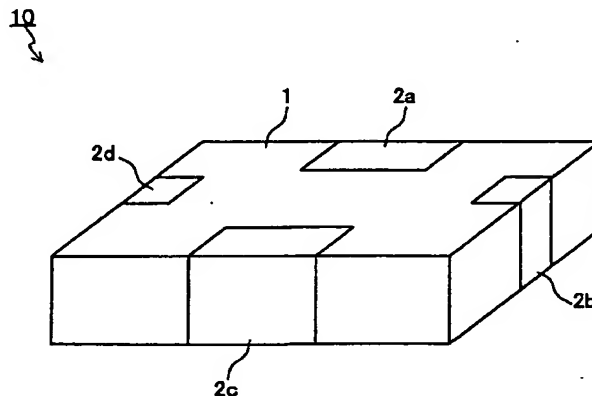
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘電体磁器組成物および誘電体デバイス

(57) 【要約】

【課題】  $Q_u$  値が高く、 $\epsilon_r$  が 10 ~ 30 程度であり、 $\tau_f$  の絶対値が小さく、かつ、950℃以下の温度で焼成できる誘電体磁器組成物を提供する。

【解決手段】 第一成分と第二成分 (25重量% ~ 80重量%) とを含む誘電体磁器組成物を用いる。第一成分は、組成式  $xZrO_2 - yTiO_2 - zL_{(1+u)/3}M_{(2-u)/3}O_2$  ( $L$  は Mg, Zn, Co および Mn からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 $M$  は Nb および Ta からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である。  $x, y, z$  および  $u$  は、 $x + y + z = 1$ 、 $0.10 \leq x \leq 0.60$ 、 $0.20 \leq y \leq 0.60$ 、 $0.01 \leq z \leq 0.70$ 、 $0 \leq u \leq 1.90$  で表される数値である) で表わされる複合酸化物である。第二成分は、Si, B, Al, Ba, Ca, Sr, Zn, Ti, La および Nd からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素の酸化物を含むガラス組成物である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 第一成分と第二成分とを含む誘電体磁器組成物であって、

前記第二成分の含有率が 25 重量%～80 重量%の範囲内であり、

前記第一成分が、組成式  $xZrO_2-yTiO_2-zL_{(1+u)/3}M_{(2-u)/3}O_2$  で表わされる複合酸化物であり、  
前記第二成分が、Si, B, Al, Ba, Ca, Sr, Zn, Ti, La および Nd からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素の酸化物を含むガラス組成物であることを特徴とする誘電体磁器組成物。ただし、L は Mg, Zn, Co および Mn からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、M は Nb および Ta からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、x, y, z および u は下記式で表される範囲内の数値である。

$$x+y+z=1$$

$$0.10 \leq x \leq 0.60$$

$$0.20 \leq y \leq 0.60$$

$$0.01 \leq z \leq 0.70$$

$$0 \leq u \leq 1.90$$

【請求項 2】 前記第二成分が、30～60 重量%の  $SiO_2$ 、2～30 重量%の  $B_2O_3$ 、2～10 重量%の  $Al_2O_3$  および 20～50 重量%の QO を含むガラス組成物である請求項 1 に記載の誘電体磁器組成物。ただし、Q は Ba および Ca からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素である。

【請求項 3】 前記第二成分が、30～60 重量%の  $SiO_2$ 、2～10 重量%の  $B_2O_3$ 、2～10 重量%の  $Al_2O_3$ 、20～50 重量%の QO および 5～15 重量%の  $La_2O_3$  を含むガラス組成物である請求項 1 に記載の誘電体磁器組成物。ただし、Q は Ba および Ca からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素である。

【請求項 4】 前記第二成分が、40～60 重量%の  $SiO_2$ 、2～10 重量%の  $B_2O_3$ 、2～10 重量%の  $Al_2O_3$ 、20～50 重量%の QO および 1～5 重量%の  $ZnO$  を含むガラス組成物である請求項 1 に記載の誘電体磁器組成物。ただし、Q は Ba および Ca からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素である。

【請求項 5】 前記第二成分が、15～30 重量%の  $SiO_2$ 、5～20 重量%の  $BaO$ 、5～15 重量%の  $RO$ 、10～25 重量%の  $ZnO$ 、10～30 重量%の  $TiO_2$  および 10～30 重量%の  $T_2O_3$  を含むガラス組成物である請求項 1 に記載の誘電体磁器組成物。ただし、R は Ca および Sr からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、T は La および Nd からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素である。

【請求項 6】 前記第一成分が、Mg, Zn, Co および Mn からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素と、Nb および Ta からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素とが固溶置換している  $ZrTiO_4$  相を主相

とする請求項 1～5 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物。

【請求項 7】 前記第一成分において、 $0.5 \leq a/b \leq 1.9$  である請求項 6 に記載の誘電体磁器組成物。ただし、a は、 $ZrTiO_4$  に固溶置換している Mg, Zn, Co および Mn からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素のモル分率の合計であり、b は、 $ZrTiO_4$  に固溶置換している Nb および Ta からなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素のモル分率の合計である。

【請求項 8】 誘電体磁器と前記誘電体磁器に接するように形成された導体とを含み、

前記誘電体磁器が請求項 1～7 のいずれかに記載の誘電体磁器組成物からなり、

前記導体が Ag および Pd から選ばれる少なくとも 1 つの元素を主成分とすることを特徴とする誘電体デバイス。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、誘電体磁器組成物および誘電体デバイスに関する。本発明の誘電体磁器組成物は、特に、マイクロ波やミリ波帯といった高周波領域に用いる誘電体デバイスの材料として適している。

## 【0002】

【従来の技術】近年、マイクロ波領域やミリ波領域で用いられる誘電体共振器や誘電体フィルタに、誘電体磁器が広く使用されている。このような用途で用いられる誘電体に対して、無負荷 Q 値 (Qu 値) が高いこと、比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) が大きいこと、および、共振周波数の温度係数 ( $\tau_f$ ) が小さくかつ任意に変化させ得ることが要求されてきた。しかし、誘電体磁器の比誘電率が大きいほど誘電体デバイスは小さくなる。このため、通信システムの高周波化に伴って、誘電体デバイスの加工精度や導体損失を考慮し、比誘電率が比較的小さい誘電体磁器組成物が求められるようになってきた。

【0003】一方、誘電体磁器組成物と、高い導電率を有する導体 (たとえば Ag) とを同時に焼成することによって、低損失で安価な誘電体デバイスを実現することができる。このためには、950℃以下の温度で焼成できる誘電体磁器組成物が求められている。

【0004】比誘電率が小さい誘電体磁器組成物として、従来から、 $MgTiO_3-CaTiO_3$  系磁器 (特開平 6-92727 号公報参照) や、 $Al_2O_3$  系磁器、および、 $Al_2O_3$  系磁器にガラス組成物を添加した磁器組成物などが知られている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、 $MgTiO_3-CaTiO_3$  系磁器は、誘電特性は比較的良好であるが、950℃以下の温度では焼成できない。また、 $Al_2O_3$  系磁器は、Qu 値が高く、 $\epsilon_r$  も 10 程度と小さいが、 $\tau_f$  が大きく、950℃以下の温度で焼成する

こともできない。 $Al_2O_3$ 系磁器にガラス組成物を添加した磁器組成物は、 $\tau f$ が大きすぎる。

【0006】そこで、本発明は、無負荷 $Q$  ( $Q_u$ ) 値が高く、比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) が10~30程度であって、共振周波数の温度係数 ( $\tau f$ ) の絶対値が小さく、かつ、950℃以下の温度で焼成できる誘電体磁器組成物を提供することを目的とする。また、本発明の別の目的は、マイクロ波帯やミリ波帯などの高周波領域での使用に適した、低損失で安価な誘電体デバイスを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の誘電体磁器組成物は、第一成分と第二成分とを含み、第二成分の含有率が25重量%~80重量%の範囲内である。前記第一成分は、組成式 $xZrO_2-yTiO_2-zL_{(1+u)/3}M_{(2-u)/3}O_2$ で表わされる複合酸化物である。前記第二成分が、 $Si$ 、 $B$ 、 $Al$ 、 $Ba$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Zn$ 、 $Ti$ 、 $La$ および $Nd$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素の酸化物を含むガラス組成物である。ただし、 $L$ は $Mg$ 、 $Zn$ 、 $Co$ および $Mn$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 $M$ は $Nb$ および $Ta$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 $x$ 、 $y$ 、 $z$ および $u$ は下記式で表される範囲内の数値である。

$$x+y+z=1$$

$$0.10 \leq x \leq 0.60$$

$$0.20 \leq y \leq 0.60$$

$$0.01 \leq z \leq 0.70$$

$$0 \leq u \leq 1.90$$

【0008】上記誘電体磁器組成物によれば、 $Q_u$ 値を高く、 $\epsilon_r$ を10~30程度とし、 $\tau f$ の絶対値を小さくすることができる。また、上記誘電体磁器組成物は、950℃以下の温度で焼成できる。なお、 $u$ は、 $0 < u$ を満たすことが好ましい。また、第二成分は、 $Si$ および $B$  (ボロン) を含むガラス組成物であることが好ましい。

【0009】本発明の誘電体磁器組成物において、第二成分の好ましい例は、30~60重量%の $SiO_2$ 、2~30重量%の $B_2O_3$ 、2~10重量%の $Al_2O_3$ および20~50重量%の $QO$ を含むガラス組成物である。第二成分の別の好ましい例は、30~60重量%の $SiO_2$ 、2~10重量%の $B_2O_3$ 、2~10重量%の $Al_2O_3$ 、20~50重量%の $QO$ および5~15重量%の $La_2O_3$ を含むガラス組成物である。第二成分のまた別の好ましい例は、40~60重量%の $SiO_2$ 、2~10重量%の $B_2O_3$ 、2~10重量%の $Al_2O_3$ 、20~50重量%の $QO$ および1~5重量%の $ZnO$ を含むガラス組成物である。第二成分のさらに別の好ましい例は、15~30重量%の $SiO_2$ 、5~20重量%の $BaO$ 、5~15重量%の $RO$ 、10~25重量%の $Zn$

$O$ 、10~30重量%の $TiO_2$ および10~30重量%の $T_2O_3$ を含むガラス組成物である。上記第二成分の表示において、 $Q$ は $Ba$ および $Ca$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 $R$ は $Ca$ および $Sr$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、 $T$ は $La$ および $Nd$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である。

【0010】本発明の誘電体磁器組成物では、第一成分が、 $Mg$ 、 $Zn$ 、 $Co$ および $Mn$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素と、 $Nb$ および $Ta$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素とが固溶置換している $ZrTiO_4$ 相を主相とすることが好ましい。なお、本明細書において、「主相」とは、含有率が50重量%以上の成分をいう。また、この第一成分では、 $0.5 \leq a/b \leq 1.9$ であることが好ましい。ただし、 $a$ は、 $ZrTiO_4$ に固溶置換している $Mg$ 、 $Zn$ 、 $Co$ および $Mn$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素のモル分率の合計であり、 $b$ は、 $ZrTiO_4$ に固溶置換している $Nb$ および $Ta$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素のモル分率の合計である。

【0011】本発明の誘電体デバイスは、誘電体磁器と前記誘電体磁器に接するように形成された導体とを含み、前記誘電体磁器が本発明の誘電体磁器組成物からなり、前記導体が $Ag$ および $Pd$ から選ばれる少なくとも1つの元素を主成分とすることを特徴とする。この誘電体デバイスは、マイクロ波帯やミリ波帯などの高周波領域での使用に適しており、低損失である。また、この誘電体デバイスは、誘電体磁器と導体とを同時に焼成できるため、安価に製造できる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施形態について説明する。

【0013】(実施形態1) 実施形態1では、本発明の誘電体磁器組成物について説明する。本発明の誘電体磁器組成物は、第一成分と第二成分とを含み、第二成分の含有率が25重量%~80重量%の範囲内である。本発明の誘電体磁器組成物は、第一成分および第二成分のみからなるものでもよい。第二成分の含有率を上記範囲外とすると、950℃以下の温度で焼成できないか、または高い $Q_u$ 値が得られない。第二成分の含有率は、35重量%~75重量%の範囲内であることがより好ましい。

【0014】上記第二成分は、 $Si$ 、 $B$ 、 $Al$ 、 $Ba$ 、 $Ca$ 、 $Sr$ 、 $Zn$ 、 $Ti$ 、 $La$ および $Nd$ からなる群から選ばれる少なくとも1つの元素の酸化物を含むガラス組成物である。第二成分の具体例として、4つの好ましい例を以下に挙げる。

(1) 30~60重量%の $SiO_2$ 、2~30重量%の $B_2O_3$ 、2~10重量%の $Al_2O_3$ および20~50重量%の $QO$ からなるガラス組成物。

(2) 30～60重量%の $\text{SiO}_2$ 、2～10重量%の $\text{B}_2\text{O}_3$ 、2～10重量%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、20～50重量%のQおよび5～15重量%の $\text{La}_2\text{O}_3$ からなるガラス組成物。

(3) 40～60重量%の $\text{SiO}_2$ 、2～10重量%の $\text{B}_2\text{O}_3$ 、2～10重量%の $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、20～50重量%のQおよび1～5重量%の $\text{ZnO}$ からなるガラス組成物。

(4) 15～30重量%の $\text{SiO}_2$ 、5～20重量%の $\text{BaO}$ 、5～15重量%の $\text{RO}$ 、10～25重量%の $\text{ZnO}$ 、10～30重量%の $\text{TiO}_2$ および10～30重量%の $\text{T}_2\text{O}_3$ からなるガラス組成物。

【0015】ここで、上記と同様に、QはBaおよびCaからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、RはCaおよびSrからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、また、TはLaおよびNdからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である。第二成分を上記範囲外とすると、ガラス化しないか、吸湿性が高くなりすぎる場合がある。

【0016】上記第一成分は、組成式 $x\text{ZrO}_2-y\text{TiO}_2-z\text{L}_{(1+u)}/3\text{M}_{(2-u)}/3\text{O}_2$ で表わされる複合酸化物である。ここで、LはMg、Zn、CoおよびMnからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素であり、MはNbおよびTaからなる群から選ばれる少なくとも1つの元素である。また、x、y、zおよびuは、「 $x+y+z=1$ 」、「 $0.10 \leq x \leq 0.60$ 」、「 $0.20 \leq y \leq 0.60$ 」、「 $0.01 \leq z \leq 0.70$ 」、「 $0 \leq u \leq 1.90$ 」を満たす数値である。x、yおよびzは、それぞれ、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ および $\text{L}_{(1+u)}/3\text{M}_{(2-u)}/3\text{O}_2$ のモル分率に等しい。x、y、zおよびuが上記範囲外にあると高いQ値が得られない。x、y、zおよびuは、 $0.300 \leq x \leq 0.400$ と、 $0.400 \leq y \leq 0.560$ と、 $0.100 \leq z \leq 0.300$ と、 $0.01 \leq u \leq 0.20$ とを満たすことが特に好ましい。

【0017】第一成分は、上記元素Lと上記元素Mとが固溶置換している $\text{ZrTiO}_4$ 相を主相とすることが好ましい。換言すれば、第一成分は、上記元素Lと上記元素Mとが固溶置換している $\text{ZrTiO}_4$ を主成分とすることが好ましい。本明細書において、「主成分」とは、含有率が50重量%以上である成分をいう。元素Lと元素Mとが固溶した $\text{ZrTiO}_4$ （すなわち、 $\text{ZrTiO}_4$ と元素Lと元素Mとの固溶体）は、 $\text{ZrTiO}_4$ 結晶とは結晶構造が少し異なっている。第一成分が $\text{ZrTiO}_4$ の固溶体を主成分とする場合には、固溶している元素Lのモル分率aと、固溶している元素Mのモル分率bとが、 $0.5 \leq a/b \leq 1.9$ （より好ましくは、 $0.508 \leq a/b \leq 0.667$ ）であることが好ましい。

【0018】本発明の誘電体磁器組成物の製造方法について一例を以下に説明する。まず、誘電体磁器の出発原

料の粉体を用意し、この粉体を混合する。誘電体磁器の出発原料としては、特に制限されず、各成分元素の酸化物、炭酸塩、水酸化物、塩化物、またはアルコキシドなどを用いることができる。

【0019】原料粉体の混合方法としては、水もしくは有機溶媒と共にボールミル中で粉体を混合する湿式混合法を用いることができる。また、ミキサー等で混合したり、溶媒を用いないでボールミル中で混合する乾式混合法などを用いることもできる。さらに、出発原料に応じて、アルコキシド法や共沈法を用いることもできる。これらの混合方法の中では、工程が比較的複雑でないこと、均質な混合物を得やすいことから、溶媒を用いてボールミル中で混合する方法が好ましい。なお、粉体の分散性を高めるために分散剤を用いたりpH調整を行ってもよい。

【0020】次に、得られた混合物を仮焼する。混合物の仮焼の条件は、組成によって異なるが、通常、700～1300℃程度の温度で1～8時間程度、加熱すればよい。ガラス化が必要な場合には、加熱して溶融した混合物を急冷すればよい。急冷は、溶融した混合物を水中に滴下したり、金属板に滴下することによって行うことができる。

【0021】次に、得られた仮焼物またはガラス化合物を粉砕して粉体とする。仮焼物またはガラス化合物の粉砕は、ボールミル、高速回転式粉砕機、媒体攪拌ミル、または気流粉砕機などを用いて行うことができる。

【0022】次に、得られた粉体にバインダーを加えたのち成形する。粉体の成形は、通常、プレス成形で行われる。特に限定されないが、プレス成形における圧力は、50～200MPa程度が好適である。バインダーは、セラミックスの成形の際に用いられるバインダーであれば特に制限はない。たとえば、ポリビニルアルコール系バインダー、ポリビニルブチラール系バインダー、アクリル樹脂系バインダー、ワックス系バインダーなどを用いることができる。バインダーの使用量も特に制限されないが、通常、バインダー（固形分）の含有率を全体の0.05～1重量%程度とすることが好ましい。

【0023】次に、成形された材料を焼成することによって、本発明の組成物からなる誘電体磁器を得る。焼成の条件は、特に限定されないが、400～700℃程度で1～24時間程度加熱してバインダーを除去した後、800～950℃程度で2～100時間程度焼成することが好ましい。

【0024】（実施形態2）実施形態2では、本発明の誘電体デバイスについて説明する。本発明の誘電体デバイスは、実施形態1の誘電体磁器組成物からなる誘電体磁器と、その誘電体磁器に接するように誘電体磁器の内部および／または表面に形成された導体（たとえば2つ以上の電極パターン）とを含む。この導体は、AgおよびPdから選ばれる少なくとも1つの元素を主成分とす

10

20

30

40

50

る金属で形成でき、たとえば、Ag 単体や Pd 単体で形成できる。

【0025】本発明の誘電体デバイスとしては、たとえば、誘電体フィルタ、誘電体共振器、誘電体共用器、および誘電体カップラーなどが挙げられる。この中の誘電体フィルタについて、実施例 2 で一例を説明する。

【0026】

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0027】（実施例 1）実施例 1 では、本発明の誘電体磁器組成物の一例について説明する。

【0028】第一成分の出発原料として、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $MgO$ 、 $ZnO$ 、 $CoO$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $Mn_2O_4$  を用意した。そして、これらを所定の組成になるよう秤量し、ボールミルを用いてエタノールとともに湿式混合した。粉体とエタノールとの体積比は約 2 : 3 とした。この混合物をボールミルから取り出して、120℃で乾燥させた後、空気中において 1250℃の温度で 2 時間仮焼し、誘電体結晶（第一成分）の粉末を得た。

【0029】第二成分の出発原料として、 $SiO_2$ 、 $B_2O_3$ 、 $Al_2O_3$ 、 $BaO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$ 、 $ZnO$ 、 $TiO_2$ 、 $La_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$  を用意した。そして、これらを所定の組成になるよう秤量し、ボールミルを用いてエタノールとともに湿式混合した。粉体とエタノールとの体積比は約 2 : 3 とした。この混合物をボールミルから取り出して、120℃で乾燥させた。さらに、乾燥した混合物を白金製するつばに入れ、空気中において 1300℃の温度で熔融させた。そして、熔融物を水中に滴下

することによって急冷し、ガラスを得た。得られたガラス\*  
(表 1)

記号	ガラス組成 (重量%)										ガラス の状態
	$SiO_2$	$B_2O_3$	$Al_2O_3$	$BaO$	$CaO$	$ZnO$	$La_2O_3$	$SrO$	$TiO_2$	$Nd_2O_3$	
e	78	1	1	5	5	8	2				ガラス化 せず
f	10	40	15				35				吸湿性 あり
g	15	15		60		10					ガラス化 せず
h	30	30	10	15	15						良好
i	60	2	2	36							良好
j	40	5	5	25	25						良好
k	50	20	10	20							良好
l	60	10	2	20			8				良好
m	30	10	5	25	25		5				良好
n	43	2	10	30			15				良好

\* スを混合と同様の方法で粉碎し、乾燥させ、ガラス粉末（第二成分）を得た。

【0030】次に、誘電体粉末（第一成分）とガラス粉末（第二成分）とを所定の割合で配合し、エタノールとともにボールミル中で湿式粉碎して泥しょうを得た。この泥しょうをボールミルから取り出して乾燥させて粉末を得た。この粉末にバインダーとして濃度 6 % のポリビニールアルコール溶液を 8 重量% 添加して混合して均質化し、得られた混合物を 32 メッシュのふるいを通して整粒した。整粒された粉体は、金型と油圧プレス機とを用い、成形圧力 130 MPa で円板（直径 13 mm、厚さ約 6 mm）に成形した。この成形体を、高純度のマグネシア製さや鉢の中に入れ、空気中において 500℃の温度で 4 時間保持してバインダーを除去した。その後、空気中において 800~950℃の温度で 4 時間保持して焼成した。このようにして、本発明の誘電体磁器組成物からなる誘電体磁器を得た。

【0031】得られた誘電体磁器について、電気的特性を評価した。具体的には、ネットワークアナライザを用いたハッキ・コールマンのレゾネータ法 (Hakki and Coleman's resonator method : 別の表現では導体空洞型誘電体円柱共振器法) による測定から、Qf 値 (Qu 値と共振周波数との積) と比誘電率 ( $\epsilon_r$ ) とを求めた。共振周波数の温度係数 ( $\tau_f$ ) は -25℃~85℃の範囲で求めた。なお、共振周波数は 6~13 GHz の範囲であった。

【0032】作製した第二成分の組成と状態を表 1 に示し、得られた誘電体磁器組成物の組成を表 2 に示す。また、電気的特性を表 3 に示す。なお、表 2 および表 3 において \* 印を付した試料は比較例である。

【0033】

(6)

特開 2 0 0 2 - 2 6 5 2 6 6

	9						10				
p	44	5	6	35			10				良好
q	60	10	2	13	10	5					良好
r	40	2	7	35	15	1					良好
s	55	10	10	20		5					良好
t	50	5	5	25	13	2					良好
v	15			20	10	10	15	5	10	15	良好
w	30			5	3	25	5	2	25	5	良好
A	20			15	7	10	5	3	30	10	良好
B	18			17	5	15		5	22	18	良好
C	22			13	3	15		7	18	22	良好
D	19			16	8	13		4	20	20	良好

【0034】

(表2)

試料 番号	第一成分						第二成分	
	L	M	x	y	z	u	試料	含有量 (重量%)
*1	Mg	Nb	0.400	0.150	0.450	0	p	40
2	Mg	Nb	0.200	0.200	0.600	0	p	40
3	Mg	Nb	0.450	0.200	0.350	0	p	40
4	Mg	Nb	0.200	0.600	0.200	0	p	40
5	Zn	Nb	0.200	0.600	0.200	0	p	40
*6	Mg	Nb	0.150	0.700	0.150	0	p	40
7	Mg	Nb	0.100	0.200	0.700	0	p	40
*8			0.550	0.450	0	0	p	40
9	Mg	Nb	0.490	0.500	0.010	0	p	40
10	Zn	Nb	0.490	0.500	0.010	0	p	40
11	Mg	Nb	0.350	0.450	0.200	0	p	40
12	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.340	0.520	0.140	0	p	40
13	Zn <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.340	0.520	0.140	0	p	40
14	Mn	Nb	0.340	0.520	0.140	0	p	40
15	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Ta	0.340	0.520	0.140	0	p	40
16	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb <sub>1/2</sub> Ta <sub>1/2</sub>	0.340	0.520	0.140	0	p	40
17	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.340	0.520	0.140	0.1	p	40
18	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.340	0.520	0.140	0.96	p	40
19	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.340	0.520	0.140	1.9	p	40
*20	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.340	0.520	0.140	1.95	p	40
*21	Mg	Nb	0.650	0.200	0.150	0	p	40
22	Mg	Nb	0.600	0.300	0.100	0	p	40
*23	Mg	Nb	0.050	0.500	0.450	0	p	40



(7)

特開 2 0 0 2 - 2 6 5 2 6 6

11			12					
*24	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	p	15
25	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	p	25
26	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	p	35
27	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	p	43
28	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	p	60
29	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	p	70
*30	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	p	90
31	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	h	43
32	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	i	43
33	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	j	43
34	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	k	35
35	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	k	43
36	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	k	60
37	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	l	43
38	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	m	43
39	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	n	43
40	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	q	43
41	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	r	43
42	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	s	43
43	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	t	35
44	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	t	43
45	Mg <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.360	0.540	0.100	0.1	t	60
46	Co <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb <sub>1/2</sub> Ta <sub>1/2</sub>	0.340	0.520	0.140	0	p	40
47	Co <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.340	0.520	0.140	0.1	p	40
48	Co <sub>9/10</sub> Mn <sub>1/10</sub>	Nb	0.340	0.520	0.140	0.96	p	40

13							14	
49	Mg <sub>9/10</sub>	Nb	0.340	0.520	0.140	0.1	v	70
	Mn <sub>1/10</sub>							
50	Mg <sub>9/10</sub>	Nb	0.340	0.520	0.140	0.1	w	70
	Mn <sub>1/10</sub>							
51	Mg <sub>9/10</sub>	Nb	0.340	0.520	0.140	0.1	A	70
	Mn <sub>1/10</sub>							
52	Mg <sub>9/10</sub>	Nb	0.340	0.520	0.140	0.1	B	70
	Mn <sub>1/10</sub>							
53	Mg <sub>9/10</sub>	Nb	0.340	0.520	0.140	0.1	C	75
	Mn <sub>1/10</sub>							
54	Mg <sub>9/10</sub>	Nb	0.340	0.520	0.140	0.1	D	75
	Mn <sub>1/10</sub>							
55	Mg <sub>9/10</sub>	Nb	0.340	0.520	0.140	0.1	D	80
	Mn <sub>1/10</sub>							

・表2において、x, y, z および u は、第一成分を組成式： $xZrO_2 - yTiO_2 - zL_{(1+u)/3}M_{(2-u)/3}O_2$  (L, Mは上記記載のとおり) により示したときの数値である。

\*・Mg<sub>9/10</sub>、Mn<sub>1/10</sub>といったように、元素L, Mとして複数の元素が示されている場合、9/10や1/10は、各元素のモル分率を示す。

\* 【0035】

(表3)

試料 番号	焼成温度 (℃)	Q f (GHz)	ε r	τ f (ppm/℃)
*1	950	測定不可		
2	950	4000	12.3	-40
3	950	4500	16.2	12
4	900	4200	19.8	38
5	850	4300	18.5	29
*6	900	950	32.2	67
7	950	4900	10.8	-38
*8	950	800	18.8	78
9	900	4000	18.5	37
10	900	4200	16.9	23
11	900	6000	17.2	16
12	900	9500	18.0	5
13	850	8600	16.9	-3
14	850	6200	15.2	25
15	900	9900	16.7	1
16	900	11000	17.8	2
17	900	13600	17.5	-2
18	900	10900	15.3	-12
19	950	6800	14.1	-25
*20	950	650	11.3	-56
*21	950	測定不可		
22	950	4200	14.6	36
*23	950	360	15.9	54
*24	950	測定不可		
25	950	6000	12.3	29
26	950	12000	16.4	12

15				
27	900	14200	17.8	2
28	850	12300	15.0	-8
29	800	8500	12.4	18
*30	800	670	9.8	32
31	950	6800	16.5	25
32	950	6000	15.8	13
33	950	6300	16.1	10
34	950	8100	15.8	21
35	900	10600	18.4	7
36	850	7400	13.4	-9
37	900	9500	16.9	16
38	900	8400	16.3	7
39	900	7500	16.5	12
40	950	6300	15.2	29
41	950	7400	16.0	16
42	950	8500	16.3	9
43	950	9500	15.9	22
44	900	11200	17.5	6
45	850	10000	15.9	-8
46	900	9600	17.5	8
47	900	12400	17.8	2
48	900	10000	16.0	-3
49	900	4000	29.8	18
50	900	4200	19.6	-16
51	900	4500	24.9	-8
52	900	4800	26.4	-5
53	850	4700	27.0	-11
54	850	4100	26.5	-9
55	850	4050	25.8	-7

表3に示すように、比較例以外の試料では、4000以上の高いQf値(4000以上)、10~30程度の $\epsilon_r$ 、絶対値が小さい $\tau_f$ (絶対値で40ppm/℃以下)を得ることができた。また、この高い電気的特性を、950℃以下という低い焼成温度で達成することができた。一方、\*印を付した比較例の試料では、焼結できずに電気的特性が測定できないか、焼結できたとしても上記特性(Qf値、 $\epsilon_r$ 、 $\tau_f$ )の少なくとも一つが上記好ましい範囲内に入らなかった。比較例の試料では、特にQf値が大幅に低下した。

【0036】比較例以外の試料について粉末X線回折の測定を行ったところ、ZrTiO<sub>4</sub>相が確認された。また、ZrTiO<sub>4</sub>相を主相とする誘電体磁器の破断面および研磨面について、局所X線回折装置を用いた組成分析を行ったところ、単一結晶粒内にZr、Ti、元素Lおよび元素Mの全てが存在することが確認された。さらに、その組成比は、主相を構成する各結晶粒において実質的に同一であった。第一成分として配合した全ての元素Lおよび元素Mが単一結晶粒内に存在することも確認された。また、主相を構成する結晶粒内にZr、Ti、

元素Lおよび元素Mの各元素が存在する誘電体磁器では、同一の焼成条件で得られたZrTiO<sub>4</sub>磁器と比較して格子定数が大きくなっていることが確認された。これらのことから、ZrTiO<sub>4</sub>相には、元素Lおよび元素Mの両方が固溶置換していることが確認された。

【0037】上記誘電体磁器について、ZrTiO<sub>4</sub>相に固溶している元素Lおよび元素Mのモル分率を、局所X線回折装置を用いて定量した。その結果、a/bの値が0.5以上1.9以下である誘電体磁器(試料番号11~18、25~29、31~48)では、さらに高いQf値(6000以上)を示すことが確認できた。

【0038】(実施例2)実施例2では、実施例1の試料番号16、27および44と同様の誘電体磁器組成物を用いて誘電体フィルタを作製した一例について説明する。

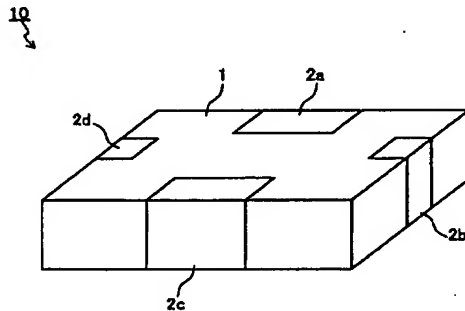
【0039】実施例2では、図1に示すような積層型の誘電体フィルタ10を作製した。誘電体フィルタ10は、誘電体磁器1と誘電体磁器1の内部および表面に形成された電極とを備える。誘電体フィルタ10の製造方法について、図2を参照しながら説明する。まず、誘電

体磁器組成物からなる未焼成のシート 3a, 3b, 3c, 3d および 3e を形成し、これらのシートの表面に内部電極 4a, 4b, 4c, 4d, 4e, 4f および 4g を形成した。誘電体磁器組成物には、実施例 1 の試料番号 16、27 または 44 と同様の誘電体磁器組成物を用いた。内部電極は、Ag ペーストで形成した。

【0040】次に、シート 3a~3e を積層し、積層体に Ag ペーストを塗布して端子電極 2a, 2b, 2c および 2d を形成した。最後に、積層体および電極を同時に焼成した。焼成は、実施例 1 と同様の条件で行った。

【0041】この誘電体フィルタの性能を評価したところ、 $Al_2O_3$  にガラスを添加した組成物を用いた従来の誘電体フィルタと比較して、挿入損失が 2 分の 1 であった。また、中心周波数（およそ 5 GHz）における温度係数は、従来の誘電体フィルタと比較して、およそ 10 分の 1 であった。以上のことから、実施例 2 の誘電体デバイスが、マイクロ波帯やミリ波帯などの高周波領域での使用に適した、低損失な誘電体デバイスとして使用できることが確認された。本発明の積層型誘電体デバイスは、上記のように、誘電体磁器組成物と Ag ペーストなどの電極材料とを同時に焼成することによって作製できるため、極めて効率よく製造できる。

【図 1】



【0042】以上、本発明の実施の形態について例を挙げて説明したが、本発明は、上記実施の形態に限定されず本発明の技術的思想に基づき他の実施形態に適用することができる。

【0043】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、 $Q_u$  値が高く、 $\epsilon_r$  が 10~30 程度であり、 $\tau_f$  の絶対値が小さく、かつ、950℃以下の温度で焼成できる誘電体磁器組成物が得られる。また、本発明によれば、マイクロ波帯やミリ波帯などの高周波領域での使用に適した、低損失で安価な誘電体デバイスが得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の誘電体デバイスについて一例を示す斜視図である。

【図 2】 本発明の誘電体デバイスの一例の内部電極構造を示す斜視図である。

【符号の説明】

1 誘電体磁器

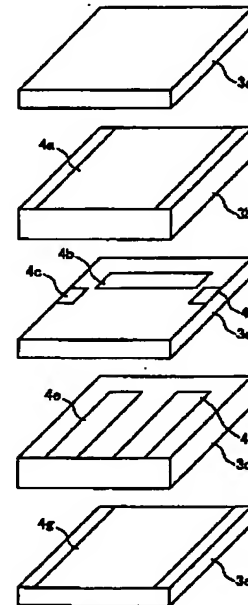
2a, 2b, 2c, 2d 端子電極

3a, 3b, 3c, 3d, 3e シート

4a, 4b, 4c, 4d, 4e, 4f, 4g 内部電極

10 誘電体フィルタ

【図 2】



## フロントページの続き

(72) 発明者	加藤 純一	F ターム (参考)	4G031	AA03	AA04	AA05	AA06	AA07
	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器		AA09	AA11	AA12	AA14	AA15
	産業株式会社内			AA19	AA22	AA26	AA28	AA29
(72) 発明者	長谷 裕之			AA30	BA09			
	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器	5G303	AA07	AB06	AB08	AB10	AB15
	産業株式会社内			CA01	CA03	CB09	CB17	CB18
				CB21	CB33	CB35	CB38	CB39
			5J006	HC07				